

- drug transport properties// J. Med. Chem. – 2000. – Vol. 43. – P. 3714-3717.
15. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Мечковский С.А., Борщевская Т.И. Влияние структуры бинарных растворов вода-этанол на молекулярную сорбцию галогенидов калия сульфополистирольным катионитом// Журн. физической химии. – 2001. – Т. 75, № 12. – С. 2222-2225.
16. Казакова О.А., Гунько В.М., Воронин Е.Ф., Сильченко С.С., Чуйко А.А. Взаимодействие белков с поверхностью дисперсного кремнезёма в водных суспензиях// Колл. журн. – 1988. – Т. 60, № 5. – С. 613-617.
17. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. – М., 1999. – 348 с.
18. Ланин С.Н., Ланина Н.А., Никитин Ю.С. Влияние ассоциации молекул сорбата и модификатора в подвижной фазе на удерживание в высокоэффективной жидкостной хроматографии// Журн. физической химии. – 1995. – Т. 69, № 11. – С. 2045-2051.

Поступила 05.05.2006 г.

\*\*\*\*\*

**.В. Василенко, В.И. Никулин, Т.И. Пискун,  
В.А. Седакова, Е.В. Седаков**

## **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ, ОСАЖДАЕМОГО СПИРТОМ, ПЕКТИНА В СУШЕНЫХ ЯБЛОЧНЫХ ВЫЖИМКАХ**

Учреждение образования  
«Могилевский государственный  
университет продовольствия»

*Количественное определение пектина,  
осаждаемого спиртом в выжимках яблочных сушеных.*

*Цель исследования – разработка методики определения спиртоосаждаемого пектина в сушеных яблочных выжимках с сокращенной продолжительностью. В ходе исследования получены данные по*

*определению пектина, осаждаемого спиртом, в сушеных выжимках яблок с помощью известной методики и разработанной в рамках проведенных исследований. Проведен сравнительный анализ метрологических характеристик выбранных методик определения пектина.*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Для количественного определения содержания пектина в растительных объектах существует достаточно много методик [1,2]. Большинство из них имеют недостатки: длительность определения, необходимость в специальном дорогостоящем оборудовании, низкую точность и надежность.

Цель настоящей работы – усовершенствовать методику определения массовой доли пектина, осаждаемого спиртом, в сушеных яблочных выжимках позволяющей, сократить продолжительность определения.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Объектом исследования являлись сушеные выжимки яблок урожая 2004 г. с содержанием пектиновых веществ, определенных карбазольным методом [3], – 22,62%, которые приняли за исходное содержание пектина в выжимках яблочных сушеных.

Содержание пектина, осаждаемого спиртом, определяли с помощью методики, предлагаемой в действующем в РФ ТУ 10.963.27-91 [4], и разработанной на кафедре «Технология продукции общественного питания и мясопродуктов» УО «МГУП».

1. В основе методики определения спиртоосаждаемого пектина [4] лежит принцип перевода протопектина выжимок в растворимое состояние с помощью кислотного – термического гидролиза и учета его содержания в гидролизате гравиметрическим методом.

Определение спиртоосаждаемого пектина [4] проводили следующим образом: навеску сушеных выжимок яблок, массой 120 г, предварительно промытых водой, помещали в коническую колбу, снабженную отметкой емкости на 2 дм<sup>3</sup>, заливали до отметки кипятком и добавляли концентрированную азотную кислоту с тем, чтобы установить pH раствора  $2,1 \pm 0,1$ , который определяли с помощью потенциометра. Подготовленную таким образом пробу в колбе погружали в горячую водяную баню. Гидролиз – экстракцию проводили при температуре 85-86°C в течение 1 часа, считая с момента добавления кислоты. Содержимое колбы перемешивали через каждые 5 минут. По окончании гидролиза колбу извлекали из бани и оставляли в покое еще на 1 час. Затем добавляли 1 дм<sup>3</sup> воды и оставляли на 2 часа для экстрагирования пектина. Затем экстракт процеживали через полотно, переносили на него содержимое колбы и легко отжимали, собирая экстракт в стакан. Объем экстракта измеряли цилиндром и фиксировали, переливали в колбу на 3 дм<sup>3</sup>, добавляли концентрированную азотную кислоту из расчета 8 см<sup>3</sup> на каждый дм<sup>3</sup> экстракта и хорошо перемешивали. Затем к экстракту при непрерывном помешивании добавляли равный объем спирта этилового

96% - ного. Спирт добавляли непрерывной тонкой струйкой. Смесь оставляли на 30 мин. для улучшения структуры коагулята, после чего пектин отделяли от маточного раствора с помощью полотняной салфетки, на которую его переносили количественно, смывая со стенок и дна сосуда для коагуляции небольшими порциями процеженного раствора.

Студенистую массу осторожно, но тщательно отжимали в салфетке руками. Образовавшийся комок тщательно разрыхляли вручную и промывали одним литром спирта, который разделяли на три порции. После каждой промывки массу отжимали и разрыхляли.

Промытый пектин собирали к центру салфетки, переносили количественно в чашку, подсушивали на кипящей водяной бане до удаления паров спирта и помещали в сушильный шкаф. Сушили при температуре 65 – 70 °С до постоянной массы, на что требуется около 3 часов.

Полученный пектин взвешивали на технических весах с точностью до 0,01 г.

2. Для определения содержания спиртоосаждаемого пектина по разработанной методике использовали лабораторную установку, схема которой приведена на рисунке 1.

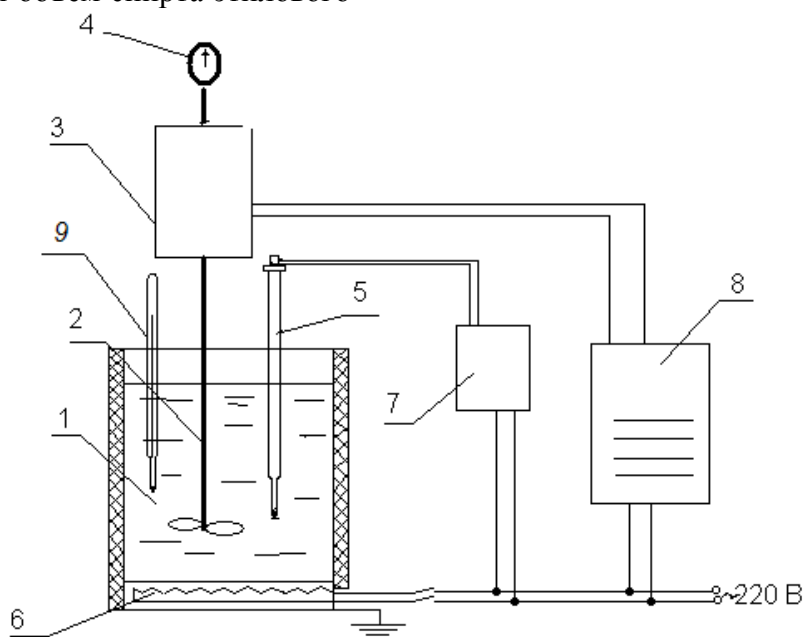


Рис. 1. Схема установки.

1 – ёмкость (реактор); 2 – лопастная мешалка; 3 – электродвигатель постоянного тока; 4 – тахометр; 5 – электроконтактный термометр; 6 – нагревательный элемент; 7 – регулирующее устройство; 8 – регулятор напряжения; 9 – ртутный термометр.

Выжимки яблочные сушеные подвергали двукратному промыванию. Для этого в реактор 1 помещали 2000 см<sup>3</sup> воды и подогревали ее до температуры 30-35°C, после чего добавляли выжимки яблочные сушеные в количестве 100 г и выдерживали при заданной температуре и постоянном перемешивании (скорость перемешивания 450 об/мин) в течение 4-5 мин. Затем воду сливали и проводили повторное промывание. Подготовленные таким образом выжимки подвергали далее гидролизу для перевода протопектина в растворимый пектин. Для этого в реактор 1 помещали 800 см<sup>3</sup> раствора лимонной кислоты со значением pH раствора 1,9 ± 0,1. Раствор кислоты нагревали до температуры 90°C. После чего в реактор 1 помещали подготовленные выжимки и опускали лопастную мешалку 2. Процесс гидролиза протопектина проводили при постоянной температуре 90°C и скорости перемешивания 650 об/мин на протяжении 5 минут. Температуру процесса поддерживали при помощи электроконтактного термометра 5. Скорость перемешивания контролировали с помощью тахометра 4.

Для проведения последующего экстрагирования пектина из растительной ткани в раствор к реакционной смеси добавляли 800 см<sup>3</sup> заранее подогретой до 90°C дистиллированной воды и выдерживали еще 5 минут.

После этого экстракт отделяли от выжимок и охлаждали до температуры 20±2 °C.

Цилиндром измеряли общий объем полученного гидролизата V<sub>о</sub>.

Из гидролизата отбирали пипеткой аликвотную часть (V<sub>а</sub>) объемом 50 см<sup>3</sup> и проводили спиртовое осаждение пектина. Для этого к аликвотной части гидролизата тоненькой струйкой при постоянном перемешивании добавляли 100 см<sup>3</sup> 96 % этилового спирта. Смесь оставляли в покое на 30 минут для формирования осадка. После чего пектин отфильтровывали через заранее высушенный до постоянной массы и взвешенный на аналитических весах с точностью 0,0001 г фильтр. Отфильтрованный

пектин трижды промывали 30 см<sup>3</sup> 96 % этилового спирта.

Фильтр с промытым осадком помещали в чашку и подсушивали на кипящей водяной бане до удаления паров спирта, после чего переносили в сушильный шкаф, нагретый до температуры (105±2°C), и высушивали до постоянной массы.

Высушенный фильтр с осадком охлаждали в эксикаторе и взвешивали с точностью до 0,0001 г.

Массовую долю спиртоосаждаемого пектина W в % к абсолютно сухому веществу выжимок яблок сушеных рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{(m_2 - m_1) \cdot V_o \cdot 100}{V_a \cdot m_b \cdot a}, \% \quad (1)$$

где m<sub>1</sub> – масса высушенного фильтра, г;

m<sub>2</sub> – масса фильтра с осадком, г;

V<sub>а</sub> – аликвотный объем гидролизата, взятый для осаждения

пектина, см<sup>3</sup>;

V<sub>о</sub> – общий объем гидролизата, см<sup>3</sup>;

m<sub>б</sub> – масса выжимок яблок сушеных, взятых для определения, г;

a – содержание сухих веществ в выжимках яблок сушеных.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методика количественного определения спиртоосаждаемого пектина, по ТУ 10.963.27-91 обладает длительностью процесса определения, связанной с излишне продолжительными процессами гидролиза протопектина (1 час гидролиз + 1 час отстаивание) и экстракции пектина (2 часа).

Проведенные ранее эксперименты [5] позволили установить зависимость выхода пектина из клеточных стенок выжимок яблок от следующих факторов процесса: температуры гидролиза, pH среды, удельной объемной нагрузки продукта и скорости перемешивания реакционной смеси.

Нами были проведены эксперименты по установлению оптимальных параметров промывания сушеных выжимок яблок перед гидролизом. При этом были

изучены следующие факторы: температура при промывании, рН среды, гидромодуль и скорость перемешивания и найдены их оптимальные значения.

Полученные в результате экспериментов данные легли в основу методики определения спиртоосаждаемого пектина в сушеных выжимках яблок, включающей:

1. Промывание сушеных выжимок яблок водой при постоянном перемешивании со скоростью 450 об/мин, температуре 30-35°C в течение 4-5 минут.

2. Гидролиз протопектина клеточных стенок раствором лимонной кислоты

( $pH = 1,9 \pm 0,1$ ) при температуре 90°C в условиях активного гидродинамического режима (постоянное перемешивание реакционной смеси со скоростью  $650 \pm 20$  об/мин) в течение 5 минут.

3. Экстрагирование пектина водой при тех же параметрах, что и гидролиз протопектина.

Данные по содержанию пектина в выжимках яблочных сушеных, определенного с помощью известной и предлагаемой методики, приведены в табл.1.

Таблица 1

Содержание пектина в выжимках яблочных сушеных, определенного по различным методикам

Методика определения	Содержание пектина в % от			Длительность, мин	
	массы сырья	исходного содержания пектина в сырье	в том числе определенно-го карбазольным методом	Всего определения	Гидро-лиза – экстрагирования протопектина
ТУ 10.963.27	7,60	33,60	70,75	480	240
Предлагаемая	10,18	45,00	64,86	170	10

Из данных, представленных в таблице 1, следует, что разработанная методика определения позволяет сократить общую продолжительность определения спиртоосаждаемого пектина в выжимках яблочных сушеных в 2,8 раза по сравнению с методикой, изложенной в [4]. При этом основная экономия времени (230 мин) происходит на стадии гидролиза – экстрагирования протопектина клеточных стенок. Кроме того, разработанная методика определения спиртоосаждаемого пектина позволяет извлекать на 2,58 % (от массы сырья) или на 11,4 % (от исходного содержания пектина в сырье) больше пектина, чем известная.

Проведена сравнительная метрологическая оценка разработанной методики, и методики определения по [4] на примере сушеных яблочных выжимок, урожая 2004 г (табл.2).

Достоверность результатов измерений определяли с помощью критерия Стьюдента [2], для чего рассчитывали доверительные границы по формуле:

$$P\left\{\bar{x} - t_p \cdot \sigma_x \leq x \leq \bar{x} + t_p \cdot \sigma_x\right\} = 2 \cdot S_n(t) - 1$$

Сходимость результатов двух испытаний [2], полученных одним методом, на идентичных установках, в одной лаборатории при  $P=0,95$  определяется как

$$r=2,77 \cdot \sigma_{cx}, (\sigma_{cx}=\sqrt{(x_1 - \bar{x})(x_2 - \bar{x})})$$

Сравнительный анализ метрологических характеристик методик определения спиртоосаждаемого пектина из сушеных яблочных выжимок.

Методика	Метрологические характеристики					
	Число экспериментов	Среднее содержание пектина, %	Среднее квадратическое отклонение результата измерения, %	Доверительные границы результата измерения, $(\pm t \cdot S)$	Относительная погрешность результата измерения, $(\pm t \cdot S_{отн})$	Сходимость результатов измерений, $r=2,77 \cdot \sigma_{сх}$
По [ТУ]	8	7,60	0,265	0,63	8,3	2,06
Разработанная	8	10,18	0,327	0,77	7,6	1,65

Как видно из данных таблицы 2 разработанная методика обладает меньшей относительной погрешностью результатов измерений по сравнению с методикой, предлагаемой [4] (7,6 % против 8,3 %, соответственно) и меньшим значением  $r=1,65$  против 2,06, что свидетельствует о меньшем расхождении в значениях двух параллельных измерений, а значит, о большей сходимости результатов измерений. Следовательно, разработанная методика является более точной, чем методика, предлагаемая в [4]. Данные по среднему содержанию пектина в выжимках яблочных сушеных (табл. 2), определенного по разработанной методике, существенно отличаются от среднего содержания пектина, определенного с помощью известной методики [4]. Это объясняется условиями проведения стадий гидролиза – экстрагирования протопектина - высокая температура способствует ускорению процесса гидролиза протопектина, а активный гидродинамический режим способствует как интенсификации процесса экстрагирования образовавшегося пектина, так и более полному его извлечению [5].

### ВЫВОДЫ

При количественном определении пектина в сушеных выжимках яблок различными методиками установлено

1. Массовая доля спиртоосаждаемого пектина в сушеных выжимках яблок, определенная с помощью различных методик, изменяется в довольно широком диапазоне (от 7,60 % до 10,18 % для одного и того же сырья)

2. При определении массовой доли пектина, осаждаемого спиртом, в сушеных выжимках яблок по разработанной методике извлекается пектина на 2,58 % (от массы сырья) или на 11,40 % (от исходного содержания пектина в сырье) больше, чем при определении по методике принятой в ТУ 10.963.27. При этом суммарная продолжительность стадий определения спиртоосаждаемого пектина по разработанной методике составляет 170 мин против 480 минут по методике предусмотренной ТУ.

### SUMMARY

Z.V.Vasilenko, V.I.Nikuln, T.I.Piskun,  
V.A.Sedakova, E.V.Sedakov

### QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE PECTIN BESIEGED BY ALCOHOL IN HUSKS APPLE DRIED

In the present work as the purpose of research was development of a procedure of determination pectin besieged by alcohol in husks dried apple with the reduced duration. During research the data by determination of the pectin besieged by alcohol, in dried husks apples with the help of a known procedure and developed procedure are received. The comparative analysis of metrological characteristics of the chosen procedures of determination of pectin is carried out.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Василенко З.В., Седакова В.А. Методики количественного определения пектина// Вестник фармации. – 2005. – Т.29. - №3. – с.83 - 91

2.Сергеев А.Г., Латышев М.В., Терегеря В.В. Метрология, стандартизация, сертификация. – М.: Логос, 2001. – 536 с.

3.Гапоненков Т.К., Проценко З.И. Определение пектиновых веществ сахарной свеклы// Сахарная промышленность – 1962. - Т.36, № 8. - с.27-29

4.ТУ 10.963.27-91 Сушеные выжимки яблок. Технические условия.

5.Василенко З.В., Никулин В.И., Пискун Т.И., Седакова В.А., Седаков Е.В. Влияние независимых управляемых факторов процесса гидролиза – экстрагирования на выход пектина из состава растительного сырья// Вестник фармации. – 2005. -Т.27. - № 1. – с.39-42

\*\*\*\*\*

С.В. Сережкина, А.В. Петров,  
А.А. Маляренко

## **ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА В ПОЛИ- ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ**

*Предложен эффективный метод определения содержания селена в поливитаминно-минеральных комплексах в диапазоне 15-25 мкг на таблетку массой 4 г. Метод заключается в предварительном удалении органической матрицы методом мокрой минерализации и последующем определении содержания селена путем измерения убыли иодид-ионов в реакции*

$SeO_3^{2-} + 4I^- + 6H^+ = Se + 2I_2 + 3H_2O$  *потенциометрическим методом. В работе приводятся результаты оценки случайной и систематической составляющих погрешности результатов анализа.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время селеносодержащие продукты находят широкое распространение на территории Республики Беларусь и стран СНГ. Это связано с тем, что недостаток поступления в организм человека селена вызывает одну из разновидностей гипомикроэлементозов, называемую

гипоселенозом [1]. Гипоселенозы наиболее вероятно развиваются у жителей, проживающих в районах с выраженным недостатком селена в почвах и продуктах питания – к таким районам, в частности, относится территория Республики Беларусь, некоторые районы Украины, Ярославская область, и северо-западные районы России. Имеются данные о том, что содержание селена в крови и волосах больных гипоселенозом снижается до 5-10 мкг/л и 0,03-0,12 мкг/г при норме 90-150 мкг/л и 0,2-0,8 мкг/г соответственно [2]. В условиях дефицита селена наблюдается активация свободнорадикальных и развитие дистрофических процессов, что способствует развитию миокардиодистрофии, атеросклероза, ишемической болезни сердца, возникновению инфаркта миокарда [3-5]. Причиной этого считается снижение активности фермента антиоксидантной защиты селен-зависимой глутатионпероксидазы, что приводит к накоплению свободных радикалов [6]. В Республике Беларусь налажено производство селенизированной минеральной воды, яиц и некоторых других продуктов, кроме того, выпускаются косметические средства (например, шампуни), в состав которых входит селен. Полезные свойства селена обусловили его введение в состав поливитаминно-минеральных комплексов, выпускаемых в Республике Беларусь.

Отметим тот факт, что селен является токсичным элементом, и его передозировка приводит к отравлениям различной степени тяжести. В связи с этим актуальным является вопрос контроля содержания селена в выпускаемой продукции. На сегодняшний день основными аналитическими методами, применяемыми для количественного определения селена, являются [7-12]:

1). Спектрофотометрические методы, основанные на взаимодействии селена (IV) с некоторыми о-диаминами (3,3'-диаминобензидин, диаминонафталин) или с серусодержащими лигандами (например, дитизоном) с образованием окрашенных продуктов.

2) Методы, основанные на восстановлении селенистой кислоты до элемен-